

(51) Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I  
G 0 2 F 1/1339 5 0 0 7348-2K

審査請求 有 予備審査請求 未請求(全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平3-515810  
(86) (22) 出願日 平成3年(1991)9月27日  
(85) 翻訳文提出日 平成4年(1992)5月15日  
(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 1 / 0 1 2 8 5  
(87) 国際公開番号 W O 9 2 / 0 6 4 0 2  
(87) 国際公開日 平成4年(1992)4月16日  
(31) 優先権主張番号 特願平2-261728  
(32) 優先日 平2(1990)9月29日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願平3-104298  
(32) 優先日 平3(1991)5月9日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

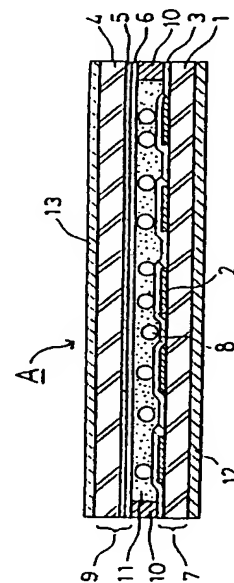
(71) 出願人 積水ファインケミカル株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72) 発明者 斉内 和夫  
滋賀県大津市朝日ヶ丘2丁目2-48  
(72) 発明者 小原 実  
京都府乙訓郡大山崎町円明寺西法寺2-30  
(72) 発明者 山田 都一  
滋賀県栗太郡栗東町小柿405-9  
(72) 発明者 神吉 和彦  
京都府宇治市木幡平尾29-95  
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微球体、液晶表示素子用球状スペーサー、およびそれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

基板のギャップ寸法を規定する球状スペーサーであって、このスペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)をF、圧縮変位(mm)をS、半径(mm)をRとした場合に、下記式で定義されるK値が、20℃において、 $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%～80%の範囲である。 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-1/2} \cdot R^{-1/2}$  液晶が充填される一対の基板のギャップを規定する球状スペーサーにおいて、硬すぎるスペーサーを用いた際に見られる配向制御膜への傷付きや、軟らかすぎるスペーサーを用いた際に見られる液晶層ギャップ寸法の乱れ等を解消することができる。



請求の範囲

1.  $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$  (ここに、F、Sはそれぞれ該微球体の10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該微球体の半径(mm)である)で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>~700kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%~80%の範囲である微球体。

2. 請求項1に記載の微球体であって、

前記K値が350kgf/mm<sup>2</sup>~550kgf/mm<sup>2</sup>の範囲である。

3. 請求項1に記載の微球体であって、

前記圧縮変形後の回復率が、20℃において40%~70%の範囲である。

4. 請求項1に記載の微球体であって、

前記微球体が、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、およびジアリルフタレート重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂から形成される。

5. 請求項1に記載の微球体であって、

該微球体が真球状であり、その直径は0.1~100μmの範囲である。

6. 請求項5に記載の微球体であって、

該微球体の直径は0.5~50μmの範囲である。

7. 請求項6に記載の微球体であって、

縮変形後の回復率が20℃において30%~80%の範囲である液晶表示素子用接着性球状スペーサー。

11. 請求項8に記載の球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

12. 請求項9に記載の着色球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

13. 請求項10に記載の接着性球状スペーサーを用いた液晶表示素子。

14. 請求項1に記載の微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを含有する導電性微球体。

15. 前記導電層がインジウムメッキ層である、請求項14に記載の導電性微球体。

該微球体の直径は1.0~20μmの範囲である。

8.  $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$  (ここに、F、Sはそれぞれ該球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である)で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>~700kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%~80%の範囲である液晶表示素子用球状スペーサー。

9. 着色された基材微球体を含有する液晶表示素子用着色球状スペーサーであって、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$  (ここに、F、Sはそれぞれ該着色球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である)で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>~700kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%~80%の範囲である液晶表示素子用着色球状スペーサー。

10. 基材微球体と、該基材微球体の表面に設けられた接着層とを含有する液晶表示素子用接着性球状スペーサーであって、

$K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2}$  [ここに、F、Sはそれぞれ該接着性球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>~700kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧

明細書発明の名称

微球体、液晶表示素子用球状スペーサー、およびそれを用いた液晶表示素子

技術分野

本発明は、液晶表示素子用球状スペーサーおよび導電性微球体などに使用される微球体に関する。さらに詳細には、液晶表示素子用球状スペーサー及びその液晶表示素子用球状スペーサーを用いた液晶表示素子と、導電性微球体に関する。

背景技術

従来のスペーサーを用いたTN(ツイステッドネマチック)モードの液晶表示素子の代表的な例を図7に示す。

この液晶表示素子は、一対の基板37、39と、該一対の基板37、39のギャップを一定に保持するために一対の基板37、39の間に配設されたスペーサー38及びネマチック液晶41と、一対の基板37、39間の周囲に充填されたシール部材30と、各基板37、39の表面に被覆された偏光シート42、43とを有している。

上記基板37、39は、ガラスからなる透明基板31、34の片面にITO(Indium-Tin-Oxide)膜などからなる透明電極32、35をパターン形成し、この透明電極32、35および透明基板31、34の表面にポリイミド膜などからなる配向制御膜33、36を被覆して構成されている。その配向制御膜33、36はラビングによって配向制御処理されている。

上記スペーサー38は、酸化アルミ、二酸化珪素などを含む無機質材料あるいはベンゾグアナミン、ポリスチレン系ポリマーなどを含む合成樹脂材料から形成されている。無機質材料からなるスペーサーは、例えば、特開昭63-73225号公報、特開平1-59974号公報などに開示されており、合成樹脂材料からなるスペーサーは、特開昭60-200228号公報、特開平1-293316号公報などに開示されている。

上記構成の液晶表示素子は、通常以下のようにして作製される。

上記一方の基板37の配向制御膜33の上に、スペーサー38を散布し、基板37の周縁部にシール用の樹脂を印刷で塗布する。次いで、一対の基板37、39をその配向制御膜33、36同志が対向するように重ねて加圧する。次に、シール用樹脂を加熱硬化させることによってシール部材を形成して一対の基板37、39を相互に固着させる。次に、シール部材に設けた孔部から一対の基板37、39のギャップに、ネマチック液晶41を充填し、その後孔部を閉塞する。そして、透明基板31、34の外側面にそれぞれ偏光シート42、43を積層する。

このような液晶表示素子に使用されるスペーサーとして、着色された球状スペーサーが以下の理由でしばしば使用される。

液晶表示素子において、透明電極間に電圧を印加することにより、液晶は光学的変化を生じて画像を形成する。しかし、

スペーサーはその電圧印加によって光学的変化を示さない。従って、画像を表示させた時の画像の暗部において、無着色のスペーサーは輝点として視認されることがあり、その結果、画像の表示のコントラストが低下する。

無機質材料からなる着色球状スペーサーは、特開昭62-66228号公報、特開昭63-89408号公報、特開昭63-89890号公報などに開示されており、合成樹脂材料からなる着色球状スペーサーは、特開平1-20227号公報、特開平1-2007719号公報、特開平2-214781号公報に開示されている。

さらに、接着性を有しないスペーサーは透明基板に固着されないもので以下に示す欠点を有しており、従って、接着性球状スペーサーがしばしば使用される。

①液晶表示セルを組み立てる工程において、基板上への空気の吹き付けまたは基板上からの空気の吸引が行われる。このとき、基板上に配置されたスペーサーが飛散して消失し得る。

②液晶表示セルに液晶を注入する工程において、スペーサーが基板上を移動し、基板上のスペーサーの配置に偏りが生じ得る。

③液晶表示セルを駆動させるときに、電氣的、流体力学的な力によりスペーサーが移動し得る。

④液晶表示セルに外部からの機械的振動が作用すると、スペーサーが移動し得る。このような液晶表示セルの内部にお

けるスペーサーの移動は、基板間のギャップ精度を低下させ、表示画像の画質を著しく低下させる。

接着性を有する球状スペーサーは、例えば、実開昭51-22453号公報、特開昭63-44631号公報、特開昭63-94224号公報、特開昭63-200126号公報、特開平1-247154号公報、特開平1-247155号公報、特開平2-261537号公報に開示されている。

しかし、液晶表示素子用のスペーサーとして上記した従来の無機質材料からなるスペーサーあるいは合成樹脂材料からなるスペーサーを用いた場合には、次に述べるような欠点があった。

図8に示すように、無機質スペーサー38を用いて液晶表示素子を作製した場合には、このスペーサー38が硬すぎるために両基板37、39が加圧される際に配向制御膜33を傷つける。配向制御膜33の傷つけられた部分33aでは、液晶41の分子配列を所望の状態に保つことができなくなるので、例えば、透過形の液晶表示素子においては、その傷の部分33aが表示欠陥となって出現する。

さらに、無機質スペーサー38は変形するには硬すぎるので、スペーサー38は両基板37、39の各々の内面に一点で接触することになる。その結果、スペーサー38は液晶41の存在するギャップにおいて重力や微小な振動によって移動しやすくなる。この問題は、最近急速に普及しつつあるラップトップタイプのパーソナルコンピュータやワードプロセ

ッサー、壁掛けテレビなどに用いられる大型の液晶表示素子においては、その表示面が垂直または斜め状態で使用されるので、大変顕著に表れる。例えば、スペーサー38の大部分が液晶表示素子の下側部分へ移動することにより、液晶層の厚さに不均一を生じさせ、その結果鮮明な画像を得ることが困難になる。また、そのスペーサー38の移動によって配向制御膜33が傷つけられるので、上述した画像の表示欠陥を生じさせる。

他方、軟らかすぎるスペーサーを液晶表示素子に用いると次のような不都合を招く。

基板37、39の表面にスペーサー38を散布する際に、スペーサー38を完全に均一に散布することは不可能で散布密度にかなりのバラツキを生じる。すると、一対の基板37、39を互いに向い合う方向に加圧する際に、スペーサー38の散布密度の小さい部分ではスペーサー38の一個当りに受ける圧力が非常に大きくなるので、スペーサー38は大きく変形する。反対に、スペーサー38の散布密度の大きい部分ではスペーサー38の一個当りに受ける圧力が小さいので、スペーサー38はほとんど変形しない。このようにして、図9に示すように、スペーサー38の散布密度のバラツキが、一対の基板37、39間に設けられた液晶層の厚みのムラを生じさせ、その結果、鮮明な画像が得られなくなる。

さらに、一対の基板37、39に圧力をかける際に、実際には基板37、39全体に均一に圧力をかけることは不可能

で基板37、39は面の異なる位置では異なる圧力を受けことになる。従って、軟らかすぎるスペーサー38を用いた場合には、各々のスペーサー38が受ける圧力の差によって、スペーサー38の変形する程度に不均一が生じるために、液晶層の厚みにムラが生じる。そのことによって表示される画像の質が著しく低下する。

ところで、エレクトロニクス実装分野において、一對の微細電極を接続するために、金、銀、ニッケル等の金属粒子とバインダー樹脂とを混合して導電性ペーストを調製し、このペーストを一對の微細電極間に充填することにより微細電極間を接続させることが行われる。しかし、このような金属粒子は形状が不均一であり、かつバインダー樹脂に比べて比重が大きいために、バインダー樹脂に均一に分散させることが困難であった。

このような欠点を解決するために、特開昭59-28185号公報には、拉圧が比較的損ったガラスビーズ、シリカビーズ、グラスファイバー等の粒子の表面に、金属メッキ層を設けて導電性微球体を形成することが開示されている。しかしながら、上記公報に開示された導電性微球体は、その基材微球体が硬すぎるために、圧縮変形させることが困難である。そのため、この導電性微球体を使用して電極間を接続しようとする、導電性微球体と電極表面との接触面積が広がらないので、接触抵抗値を低減させることが困難となる。

特開昭62-185749号公報及び特開平1-2257

ルフトレート重合体からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂から形成される。

好ましい実施態様においては、上記微球体が真球状であり、その直径は0.1〜100 $\mu\text{m}$ の範囲である。

さらに好ましい実施態様においては、上記微球体の直径は0.5〜50 $\mu\text{m}$ の範囲である。

さらに好ましい実施態様においては、上記微球体の直径は1.0〜20 $\mu\text{m}$ の範囲である。

本発明の液晶表示素子用球状スペーサーは、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-2/3} \cdot R^{-1/2}$  [ここに、F、Sはそれぞれ球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>〜100kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%〜80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子用着色球状スペーサーは、着色された基材微球体を含み、かつ $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-2/3} \cdot R^{-1/2}$  [ここに、F、Sはそれぞれ着色球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>〜100kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%〜80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーサーは、基材微

76号公報には、基材微球体として、ポリフェニレンスルフィド粒子やフェノール樹脂粒子等を用いた導電性微球体が開示されている。しかし、このような合成樹脂粒子を基材微球体として用いた導電性微球体は、圧縮変形後の変形回復性に乏しい。そのため、該導電性微球体を使用して電極間の接続を行う際に、両電極に作用する圧縮荷重を取り除くと、該導電性微球体と電極表面との界面にわずかなギャップが形成され、その結果接触不良を起こす。

#### 発明の要約

本発明の微球体は上記の欠点を解消するためになされたもので、 $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-2/3} \cdot R^{-1/2}$  [ここに、F、Sはそれぞれ微球体の10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該微球体の半径(mm)である]で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>〜100kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%〜80%の範囲である。

好ましい実施態様においては、上記K値が350kgf/mm<sup>2</sup>〜550kgf/mm<sup>2</sup>である。

好ましい実施態様においては、上記圧縮変形後の回復率が、20℃において40%〜70%の範囲である。

好ましい実施態様においては、上記微球体が、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、およびジアリ

球体と、該基材微球体の表面に設けられた接着層とを有し、かつ $K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-2/3} \cdot R^{-1/2}$  [ここに、F、Sはそれぞれ接着性球状スペーサーの10%圧縮変形における荷重値(kgf)、圧縮変位(mm)であり、Rは該スペーサーの半径(mm)である]で定義されるKの値が、20℃において250kgf/mm<sup>2</sup>〜100kgf/mm<sup>2</sup>の範囲であり、且つ圧縮変形後の回復率が20℃において30%〜80%の範囲である。

本発明の液晶表示素子は、上記各球状スペーサーを用いて作製される。

本発明の導電性微球体は、上記微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを有する。

好ましい実施態様においては、その導電層がインジウムメッキ層である。

そのことにより、ここに記載の本発明は以下の目的を達成し得る：

(1) 液晶表示素子の配向制御膜を傷付けて液晶の配向特性の変調を誘起したり、表示画像の質を低下させることがない球状スペーサーを提供すること；

(2) 液晶表示素子の液晶層ギャップの寸法の乱れを生じさせて表示画像の鮮明度を低下させることのない球状スペーサーを提供すること；

(3) 重力や微小な振動によって移動することがない球状スペーサーとそれを用いた液晶表示素子を提供すること；

(4) 表示画像の欠陥がなく鮮明な画像が得られる液晶表

示素子を提供すること；

(5) 適度の圧縮変形性と変形回復性を有する導電性微球体を提供すること；

(6) 接触信頼性に優れた導電性微球体を提供すること；

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の液晶表示素子の一実施例の断面図である。

図2は荷重とスペーサーの圧縮変位との関係を示すグラフである。

図3はK値とスペーサーの圧縮歪みとの関係を示すグラフである。

図4はスペーサーの圧縮変形後の回復率の測定方法を説明する図である。

図5は導電性微球体を用いて得られた素子の要部の断面図である。

図6は実施例13で作製した試験片の断面図である。

図7は一般的な液晶表示素子を示す断面図である。

図8は硬すぎる球状スペーサーを用いた場合の液晶表示素子の断面図である。

図9は軟らかすぎるスペーサーを用いた場合の液晶表示素子の断面図である。

(以下余白)

$E > E'$  とすると、近似的に次式が得られる。

$$F = (2^{1/2}/3)(S^{2/2})(E \cdot R^{1/2})(1 - \sigma^2) \quad \dots (3)$$

ここに、Sは圧縮変形量を表す。この式を変形すると容易に次式が得られる。

$$K = E / (1 - \sigma^2) \quad \dots (4)$$

$$\text{よって、K値を表す式：} K = (3/\sqrt{2}) \cdot F \cdot S^{-3/2} \cdot R^{-1/2} \quad \dots (5)$$

が得られる。

このK値は球体の硬さを普遍的かつ定量的に表すものである。このK値を用いることにより、微球体またはスペーサー（以下、スペーサー等という）の好適な硬さを定量的、かつ一義的に表すことが可能となる。

そして、10%圧縮歪におけるK値は250k g f/mm<sup>2</sup>～700k g f/mm<sup>2</sup>の範囲であり、この範囲内にあるスペーサー等を用いることにより、例えば、液晶表示素子を作製するときに、配向制御膜をスペーサー等で傷付けるようなことがなく、また加圧プレスにより両基板間のギャップ出しを行う際に、ギャップコントロールを容易に行うことができる。より好ましい10%圧縮歪におけるK値は350k g f/mm<sup>2</sup>～550k g f/mm<sup>2</sup>である。

K値が700k g f/mm<sup>2</sup>を超えるスペーサー等を用いると、液晶表示素子の製造工程において、液晶配向制御膜面に傷を付ける欠点があり、さらに作製された液晶表示素子において、温度が低下した際に液晶の収縮に対してスペーサー等の圧縮

#### 好ましい実施形態の説明

微球体、液晶表示素子用球状スペーサー、液晶表示素子用着色球状スペーサー、および液晶表示素子用接着性球状スペーサー

本発明の微球体は、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有しており、これは液晶表示素子用球状スペーサーとして使用することができる。

また、本発明の液晶表示素子用着色球状スペーサーは、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有し、かつ着色されたものである。本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーサーは、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有し、かつ加熱によって接着性を有するものである。

まず、本発明で定義するK値について説明する。

ランダウリーフリップ理論物理学教程「弾性理論」（東京図書1972年発行）42頁によれば、半径がそれぞれR、R'の二つの弾性球体が接触した際、hは次式により与えられる。

$$h = F^{2/3} [D^2(1/R + 1/R')]^{1/3} \quad \dots (1)$$

$$D = (3/4) [(1 - \sigma^2)/E + (1 - \sigma'^2)/E'] \quad \dots (2)$$

ここに、hはR+R'と両球の中心間の距離の差、Fは圧縮力、E、E'は二つの弾性球体の弾性率、 $\sigma$ 、 $\sigma'$ は弾性球のポアソン比を表す。

一方、球を剛体の板の上に置いて、かつ両側から圧縮する場合、 $R' \rightarrow \infty$ 、

変形が生じ難いため液晶セル中に減圧に起因する気泡が発生する。

K値が250k g f/mm<sup>2</sup>未満のスペーサー等を用いた場合、セルのギャップコントロールが困難となる。

ところで、液晶表示素子に用いられるスペーサー等の好適な硬さを規定するだけでは好適なスペーサー等の材料力学的な性質を完全に表現することはできない。

もう一つの重要な性質はスペーサー等の弾性を示す値である圧縮変形後の回復率が所定範囲内にあることである。圧縮変形後の回復率を規定することによってスペーサー等の弾性ないし塑性を定量的に且つ一義的に表すことが可能となるのである。

本発明のスペーサー等において、スペーサー等の圧縮変形後の回復率は、20℃において30%～80%の範囲が好ましい。特に好ましい圧縮変形後の回復率は40%～70%の範囲である。

回復率が80%を超えるスペーサー等を用いると、液晶セル製造工程において、加圧プレスにより両基板間のギャップ出しを行った後除圧した際に、圧縮変形されたスペーサー等が弾性回復し易いために取り出された液晶セルのギャップが乱れてしまう。

回復率が30%を未満のスペーサー等を用いると、加圧プレスにより両基板間のギャップ出しを行う際に、局部的に圧力が過大に加わった場合、スペーサー等が圧縮変形されたままの状態であるため、その箇所でギャップが元に戻らず、その

ためにギャップむらを生じる。

次に、K値ならびに圧縮変形後の回復率の測定法について説明する。

#### (A) K値の測定方法及び条件

##### (i) 測定方法

室温において、平滑表面を有する鋼板の上にスペーサー等を散布し、その中から1個のスペーサー等を選ぶ。次に、微小圧縮試験機(PCT-200型 島津製作所製)を用いて、ダイヤモンド製の直径 $50\mu\text{m}$ の円柱の平滑な端面でスペーサー等を圧縮する。この際、圧縮荷重を電磁力として電気的に検出し、圧縮変位を作動トランスによる変位として電気的に検出する。

そして、図2に示すような圧縮変位-荷重の関係が求められる。図2から、スペーサー等の10%圧縮変形における荷重値、圧縮変位がそれぞれ求められ、これらの値と(5)式とから図3に示すようなK値と圧縮量との関係が求められる。

但し、圧縮量は圧縮変位をスペーサー等の粒子径で割った値を%で表したものである。

##### (ii) 圧縮速度

定負荷速度圧縮方式で行った。毎秒の0.27グラム重(grf)の割合で荷重が増加した。

##### (iii) 試験荷重

最大10grfとした。

#### (B) 圧縮変形後の回復率の測定方法及び条件

##### (i) 測定方法

しく用いられる。

スペーサー等を形成するのに適している合成樹脂としては、以下の各種プラスチック材料を含む。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子：エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

これらの樹脂のうちで、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

無機質としては、特に限定するものではなく従来公知のものを使用することができる。

スペーサー等の形状としては、例えば、球状のものが好ましい。直径は、好ましくは0.1~100 $\mu\text{m}$ の範囲であり、特に好ましい直径は0.5~50 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましい直径は1~20 $\mu\text{m}$ である。

室温において、平滑表面を有する鋼板の上にスペーサー等を散布し、その中から1個のスペーサー等を選ぶ。次に、微小圧縮試験機(PCT-200型 島津製作所製)を用いて、ダイヤモンド製の直径 $50\mu\text{m}$ の円柱の平滑な端面でスペーサー等を圧縮する。この際、圧縮荷重を電磁力として電気的に検出し、圧縮変位を作動トランスによる変位として電気的に検出する。

そして、図4に示すように、スペーサー等を反転荷重値まで圧縮した後(図4中、曲線(a)で示す)、逆に荷重を減らしていく(図4中、曲線(b)で示す)。この際、荷重と圧縮変位との関係を測定する。ただし、除荷重における終点は荷重値ゼロではなく、0.1g以上の原点荷重値とする。回復率は反転の点までの変位 $L_1$ と反転の点から原点荷重値を取る点までの変位差 $L_2$ の比( $L_2/L_1$ )を%で表した値で定義する。

##### (ii) 測定条件

反転荷重値 1grf

原点荷重値 0.1grf

負荷および除荷重における圧縮速度

0.27grf/sec

測定室温度 20℃

本発明のスペーサー等は上記K値及び回復率を満たすものであれば、無機質粒子あるいは合成樹脂粒子のいずれでも用いることができる。特に、上記K値及び回復率を上記範囲内に調整することが容易に行える点で合成樹脂製の粒子が好ま

本発明の液晶表示素子用着色球状スペーサーは、着色されたものである。着色方法は、例えば、染料、顔料混入、染料モノマーの重合、およびスペーサー上に金属薄膜を形成してこれを酸化する方法等があげられる。着色方法は、例えば、特開昭57-189117号公報、特開昭63-89890号公報、特開平1-144021号公報、特開平1-144429号公報、特開昭63-66228号公報、特開昭63-89408号公報、特開平1-200227号公報、特開平1-2007719号公報、特開平2-214781号公報などに開示されており、これらに開示された着色方法を本発明に採用することができる。

本発明において、液晶表示素子用スペーサーとして、着色された球状スペーサーを用いることが好ましい理由は次の通りである。

液晶表示素子において、透明電極間に電圧を印加することにより、液晶は光学的变化を生じて画像を形成する。これに対し、スペーサーはその印加によって光学的变化を示さない。従って、画像を表示させた時の暗部において、無着色のスペーサーは輝点として視認されることがあり、その結果画像表示のコントラストを低下させることがあるからである。

本発明の液晶表示素子用接着性球状スペーサーは加熱した際に接着性を有している。スペーサーに接着性を付与する方法には、基材微球体の表面にポリエチレンワックスの層やホットメルト接着剤層、エポキシ接着剤層を設ける方法等が含

まれる。

接着性を付与する方法は、例えば、実開昭51-22435号公報、特開昭63-44631号公報、特開昭63-94224号公報、特開昭63-200126号公報、特開平1-247154号公報、特開平1-247155号公報、特開平2-261537号公報に開示されており、これらに開示された方法を本発明に採用することができる。

液晶表示素子用スペーサーとして、接着性を有する球状スペーサーを用いることにより、前述のような基板のギャップにおいてスペーサーが移動することを防止できる。その結果、配向制御膜を傷つけるといった不都合な現象を積極的に防止して、表示画像の画質を向上し、かつ基板間のギャップ精度を向上することができる。

着色された球状スペーサーおよび接着性球状スペーサーに使われる基材微粒子は、上述のスペーサー等から作製することができる。

以上のように、本発明のスペーサー等は、所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有していることにより、液晶表示素子のスペーサーとして好適な物性を有している。すなわち、該スペーサーの硬さが適当であるので、液晶表示素子の製造工程において、基板が加圧されるときに配向制御膜を傷つけることがない。

さらに、スペーサーは適度の変形性を有するので、基板とスペーサーとは広い面積で接触することになる。その結果、

って配向制御処理されている。

上記スペーサー8は、上記した所定範囲のK値と、所定範囲の圧縮変形後の回復率を有しているものである。このスペーサー8は、着色スペーサーでもよく、および／または接着性スペーサーでもよい。

よって、本発明によれば、表示画像の欠陥がなく鮮明な画像が得られる液晶表示素子を得ることができる。

#### 導電性微球体

本発明の導電性微球体は、上記微球体と、該微球体の表面に設けられた導電層とを有する。この導電性微球体は、エレクトロニクス実装分野における微細電極間の導電接続に用いることができる。

この導電性微球体においては、上記したように、10%圧縮歪におけるK値は $250 \text{ kgf/mm}^2 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ の範囲であり、この範囲内にある導電性微球体を用いることにより、例えば、一對の電極が導電性微球体で接続されている素子の製造工程において、対向電極面を導電性微球体で傷つけるようなことがなく、また加圧プレスにより両電極間のギャップ出しを行う際に、ギャップコントロールを容易に行うことができる。より好ましい10%圧縮歪におけるK値は $350 \text{ kgf/mm}^2 \sim 550 \text{ kgf/mm}^2$ である。

K値が $700 \text{ kgf/mm}^2$ を超える場合、この導電性微球体を二つの電極間に挟んで圧縮荷重を加えても、導電性微球体は容易に変形せず、その結果導電性微球体と電極表面との接

触面積が広がらず、接触抵抗値を低減させることが困難となる。また、導電性微球体を変形させるべく無理に荷重を加えると、導電性微球体表面の導電層の破れや剥がれが生じたり、素子の製造工程において、電極面に傷を付けるおそれがある。

K値が $250 \text{ kgf/mm}^2$ 未満の場合、この導電性微球体を二つの電極間に挟んで圧縮荷重を加えると、しばしば圧縮変形が大きくなるため、導電性微球体表面の導電層がこの変形に追従できなくなり、その結果、導電層の破れや剥がれが発生するという危険性がある。また、圧縮変形量が過大となって導電性微球体が扁平になると、電極同士が直接に接触し、充分な微細接続ができなくなるという問題も生ずる。

#### 液晶表示素子

次に、本発明の液晶表示素子の一例を図面を参照して説明する。本発明の液晶表示素子は、上記球状スペーサーを用いたこと以外は、図7で示したものと同一構成とすることができる。

すなわち、図1に示すように、液晶表示素子Aは、一對の基板7、9と、該一對の基板7、9のギャップを一定に保持するために一對の基板7、9の間に配設されたスペーサー8及びネマチック液晶11と、一對の基板7、9間の周囲に充填されたシール部材10と、各基板7、9の表面に被覆された偏光シート12、13と、を有している。

上記基板7、9は、ガラスからなる透明基板1、4の片面にITO (Indium-Tin-Oxide) 膜などからなる透明電極2、5をパターン形成し、この透明電極2、5および透明基板1、4の表面にポリイミド膜などからなる配向制御膜3、6を被覆して構成されている。その配向制御膜3、6はラビングによ

触面積が広がらず、接触抵抗値を低減させることが困難となる。また、導電性微球体を変形させるべく無理に荷重を加えると、導電性微球体表面の導電層の破れや剥がれが生じたり、素子の製造工程において、電極面に傷を付けるおそれがある。

K値が $250 \text{ kgf/mm}^2$ 未満の場合、この導電性微球体を二つの電極間に挟んで圧縮荷重を加えると、しばしば圧縮変形が大きくなるため、導電性微球体表面の導電層がこの変形に追従できなくなり、その結果、導電層の破れや剥がれが発生するという危険性がある。また、圧縮変形量が過大となって導電性微球体が扁平になると、電極同士が直接に接触し、充分な微細接続ができなくなるという問題も生ずる。

さらに、本発明の導電性微球体において、導電性微球体の圧縮変形後の回復率の範囲は、20℃において30%～80%である。特に好ましい圧縮変形後の回復率の範囲は40%～70%である。

この導電性微球体の圧縮変形後の回復率が80%を超える場合、この導電性微球体を分散させた接着剤を二つの電極間に挟んで加圧接着し、接着剤が硬化後に除圧すると、圧縮変形した導電性微球体は弾性回復し易いため、接着剤層が電極表面から引き剥されるおそれがある。

回復率が30%未満の場合、この導電性微球体を分散させた接着剤を二つの電極間に充填して加圧接着し、接着剤が硬化後に除圧するという方法で作製した素子は、冷熱繰り返し処理下において接着剤層が収縮と膨張を繰り返すが、導電性

微球体は圧縮変形されたままの状態であるため、接着剤層の膨張時に電極表面との間にギャップを生じ、接触不良を引き起こす。

本発明の導電性微球体は、上記範囲のK値及び回復率を満たすものであれば、無機質材料から作られたもの、あるいは合成樹脂から作られたもののいずれでも用いることができる。この導電性微球体を形成する微球体としては、上記スプレー等と同じものを使用することができる。微球体を形成する好ましい樹脂は、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

微球体の粒子径の範囲は、0.1～100μmが好ましく、特に好ましい直径は0.5～50μmであり、さらに好ましい直径は1～20μmである。

また、導電層の厚みは、0.02～5μmの範囲が好ましい。導電層の厚みが0.02μm未満の場合、所望の導電性が得られ難くなり、5μmを超えると微球体と導電層との熱膨張率との差により導電層が微球体の表面から剝離し易くなる。

導電層に使用される金属としては、例えば、ニッケル、金、銅、コバルト錫、インジウム等あるいはこれらを主成分とする合金があげられる。特にインジウムが好ましい。

上記微球体の表面に金属層を形成する方法としては、例え

ば、無電解メッキ（化学メッキ法ともいう）による方法；金属微粉を単独あるいはバインダーに混ぜ合わせて得られるペーストを微球体にコーティングする方法；真空蒸着、イオンプレーティング、イオンスパッタリング等の物理的蒸着方法などが含まれる。

無電解メッキ法による金属層の形成方法を、金置換メッキの場合を例に挙げて以下に説明する。

この方法は、以下のエッチング工程、アクチベーション工程、化学ニッケルメッキ工程及び金置換メッキ工程に分けられる。

エッチング工程は、微球体の表面に凹凸を形成させることによりメッキ層を微球体に付着させる工程であり、エッチング液としては、例えば、カセイソーダ水溶液、濃塩酸、濃硫酸または無水クロム酸が含まれる。

アクチベーション工程は、エッチングされた微球体の表面に触媒層を形成させると共に、この触媒層を活性化させるための工程である。触媒層の活性化により後述の化学ニッケルメッキ工程における金属ニッケルの析出が促進される。微球体の表面のPd<sup>2+</sup>およびSn<sup>2+</sup>を含む触媒層を濃硫酸または濃塩酸で処理し、Sn<sup>2+</sup>のみを溶解除去してPd<sup>2+</sup>の金属化を行う。金属化されたパラジウムは、カセイソーダ濃厚溶液等のパラジウム活性剤により活性化されて増感される。

化学ニッケルメッキ工程は、触媒層が形成された微球体の表面に、さらに金属ニッケル層を形成させる工程であり、例

えば、塩化ニッケルを次亜リン酸ナトリウムによって還元し、ニッケルを微球体の表面に析出させる。

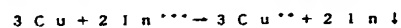
金置換メッキ工程では、このようにしてニッケルが被覆された微球体を金シアン化カリウム水溶液に入れ、昇温させながらニッケルを溶出させ、金を微球体表面に析出させる。

また、導電層をインジウム-メッキ層から形成される場合には、その導電層の厚みの範囲は、0.02～5μmが特に好ましい。導電層の厚みが0.02μm未満の場合、所望の導電性が得られ難く、また5μmを上回ると、導電性微球体の弾性的な性質が有効に発現されなくなる。導電層の厚みが5μmを超えると導電性微球体同志の凝集が起こり易くなる。

インジウムメッキ層を微球体表面に形成する方法としては、例えば、以下の方法があげられる。

①無電解メッキ法によりインジウムメッキ層を形成する方法

予め微球体の表面にインジウムよりイオン化傾向の大きい別の金属（例えば、銅など）の薄膜を形成させた後、この金属を次式のようにインジウムに置換するメッキ法である。



②還元メッキ法

インジウム塩の水溶液に還元剤を添加して還元反応によりインジウムを微球体の表面に析出させることにより、インジ

ウムメッキ層を形成させるメッキ法である。

あるいは、予め微球体の表面にニッケルなどの別の金属の薄膜を形成させた後、この表面にインジウムを還元反応により析出させ、薄膜を形成させることもできる。

③機械的、物理的方法によるインジウムメッキ層の形成方法

微球体とインジウム微粒子とを混ぜ合わせた後、ハイブリダイゼーションまたはメカノヒュージョン法によりインジウム微粒子を微球体表面に衝突させたり、あるいは微球体表面にインジウム微粒子を振り付けることによりインジウム薄膜を微粒子表面に形成させる。あるいは、微球体とインジウム微粒子とを混ぜ合わせた後、これを加熱することにより、インジウムを溶融させて微球体表面にインジウム薄膜を被覆させてもよい。

このようにして得られた導電性微球体を用いて、素子を作製することができる。この素子は、例えば、次のようにして作製することができる。

すなわち、図5に示すように、絶縁性のバインダー28中に導電性微球体29を均一に分散したものをスクリーン印刷またはディスペンサーで一方の電極24上に、塗布する。あるいはバインダー28を使用せずに導電性微球体29のみを電極24上に配置する。後者の場合、導電性微球体29は電極24の上方から散布してもよく、あるいは導電性微球体29を荷電させて静電的に電極24上に付着させてもよい。

次に、もう一方の電極25を上記電極24の上に重ね合わせる。この状態で両電極24、25を加圧する。ここでは、特に大きな加圧力を必要としない。導電性微球体29と電極24、25面との接触状態が保たれる程度の圧力でよい。次に、一対の電極24、25間に導電性微球体29が挟持された積層体を加熱する。加熱方法としてはプレス加熱が好ましい。このようにして、図5に示すような素子Bが得られる。

上記素子において使用される電極としては、例えば、ガラス板上にITO薄膜が形成された電極、ガラス板上にアルミニウム薄膜が形成された電極、プラスチックフィルム上に銅シートを貼付けこれをエッチングして作成された電極、およびフィルム上に銀ペースト、カーボンブラックを印刷して作成した電極等が含まれる。このように、導電性微球体を用いることにより、液晶表示素子等の電極間の所定の箇所を電気的に接続することができる。

本発明の導電性微球体は、過度に圧縮変形させることが可能であるため、導電性微球体を使用して電極間を接続させる際に、導電性微球体と電極表面との接触面積を拡大して接触抵抗値を低減させることができる。さらに、圧縮変形後の変形回復性も過度であるため、導電性微球体を使用して電極間の接続を行う工程において、両電極に作用する圧縮荷重を取り除いた際、該導電性微球体と電極表面との界面にギャップが形成されることもなく、接触不良を起こすこともない。

以上のように、本発明の導電性微粒子は、過度の圧縮変形

性と変形回復性を有するので、二つの電極間に挟んで使用された場合、優れた異方導電性能と接続信頼性能を発揮することができ、以下に挙げるような用途に好適である。

- ① 液晶表示素子における上下基板電極間の電気的接続のためのトランスファー材料。
- ② 液晶表示素子におけるLSIとガラス配線基板とのCOG（チップオンガラス）接続用材料。
- ③ 液晶表示素子におけるガラス配線基板とフレキシブルプリント回路との電気的接続材料。
- ④ 板状基板あるいはフィルム状基板とLSIとのCOG（チップオンガラス）あるいはCOF（チップオンフィルム）接続用材料。

（以下余白）

#### 実施例

以下に本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

なお、本試験方法は以下の通りである。

##### (A) 粒子径の測定

コールターカウンターZB/C-1000型粒子サイズ測定機（コールターエレクトロニクス社製）を使用して行った。

##### (B) スペーサーの圧縮試験

微小圧縮試験機（島津製作（株）製）を使用して行った。

##### (C) 液晶セルの上下基板間のギャップの測定

液晶セルギャップ測定装置（オーク製作所製TFM-120AF型）を使用して行った。

##### (D) 液晶表示素子の表示性能

液晶セルに当てた光の反射光の色調がオリーブ色を呈するように、液晶セルの上下の両面に偏光シートを貼付ける。この時、偏光シートの背景色に色ムラを観察した。さらに、液晶表示素子に電源を接続して点灯させ、その画像を観察した。

#### 実施例1

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.27\mu\text{m}$ のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮試験を行ったところ、圧縮歪10%におけるK値は $550\text{kgf/mm}^2$ であった。また、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は65%であった。

厚さ $0.7\text{mm}$ のガラス板上に低温スパッタ法によって約500オングストロームの厚さの酸化インジウム-酸化スズ系の透明導電膜を形成した後、フォトリソグラフィーにより所定の電極パターンを形成した。次いで、この上に配向剤を塗布した後、加熱して配向制御膜を形成した。次に、このガラス板を $5\text{cm} \times 12.5\text{cm}$ の寸法に裁断して液晶表示素子用のガラス基板を得た。

このガラス基板の周囲にスクリーン印刷によりガラスファイバースペーサーを混入させたエポキシ接着剤を幅 $1\text{mm}$ で印刷した。

ガラス基板を水平に配置した後、上方から該スペーサーを加圧窒素ガスにより飛散させて均一にガラス基板上に落下させた。ガラス基板上におけるスペーサーの散布濃度が約 $100\text{個/mm}^2$ になるように散布時間を調整した。

別のガラス基板をスペーサーが散布された上記ガラス基板上に重ね合わせた後、プレス機により $1\text{kg重/cm}^2$ の荷重をガラス基板全体に均一にかかるように加えた。同時に、このものを $160^\circ\text{C}$ の温度で20分間加熱して周囲のエポキシ接着剤を硬化させた。

このようにして作成したセルの内部を吸引して真空とした後、周辺のシール部の一部に設けた孔部から液晶を内部へ注入した。このようにして作成した液晶セルの上下基板間のギャップ未満のを測定した結果、ギャップ値は $6.98 \pm 0.03\mu\text{m}$ の範囲であった。

液晶セルに当てた光の反射光の色調がオリーブ色を呈するように、この液晶セルの上下の両面に偏光シートを貼付けた。この時、このオリーブ色は均一で濃度に色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、十分な表示性能が得られた。

#### 実施例 2

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 75 重量%及びジビニルベンゼン 25 重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.05 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $450 \text{ kg f/mm}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 54%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.88 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例 3

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 50 重量%及びジビニルベンゼン 50 重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.02 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.26 \mu\text{m}$  のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $390 \text{ kg}$

$\text{f/mm}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 35%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.78 \pm 0.06 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態で濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 比較例 1

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径  $6.98 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  のスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

使用したスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $600 \text{ kg f/mm}^2$ であり、またスペーサーの圧縮変形後の回復率は 13%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.92 \pm 0.07 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 比較例 2

トリアリルイソシアヌレート 30 重量%及びジアリルフタレート 70 重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.03 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.26 \mu\text{m}$  のスペーサーを得た。このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $240 \text{ kg f/}$

$\text{mm}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 50%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.83 \pm 0.04 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例 4

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 25 重量%及びジビニルベンゼン 75 重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.03 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.28 \mu\text{m}$  のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $380 \text{ kg f/mm}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 45%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.80 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での濃度に色むらは見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例 5

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.05 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.29 \mu\text{m}$  のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $280 \text{ kg}$

$\text{mm}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は 12%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.89 \pm 0.03 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態も不十分であった。

#### 比較例 3

ポリスチレンからなる平均粒子径  $6.98 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  のスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして球状のスペーサーを得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $105 \text{ kg f/mm}^2$ であった。またスペーサーの圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は  $6.75 \pm 0.07 \mu\text{m}$  の範囲であった。また、実施例 1 と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 比較例 4

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径  $7.05 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  のスペーサーを用いた他は、実施例 1 と同様にして液晶表示素子を得た。

このスペーサーの圧縮歪 10%におけるK値は  $620 \text{ kg}$

$f/m^2$ であり、スペーサーの圧縮変形後の回復率は13%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.88 \pm 0.05 \mu m$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

#### 比較例5

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 $7.01 \mu m$ 、標準偏差 $0.19 \mu m$ のスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $5000 kg f/m^2$ であり、またスペーサーの圧縮変形後の回復率は85%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.99 \pm 0.10 \mu m$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、濃度に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

#### 実施例6

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03 \mu m$ 、標準偏差 $0.27 \mu m$ の樹脂微粒子を得た。この微粒子10gに濃硫酸100gを加え、55℃で6時間反応させた。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $420 kg f/m^2$ であった。また、圧縮変形後の回復率は51%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.22 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例8

テトラメチロールメタンテトラアクリレート50重量%及びジビニルベンゼン50重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.02 \mu m$ 、標準偏差 $0.26 \mu m$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例6と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.47 \mu m$ 、標準偏差は $0.28 \mu m$ であった。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $370 kg f/m^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は47%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.83 \pm 0.04 \mu m$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例9

テトラメチロールメタンテトラアクリレート25重量%及

一方、塩基性染料カチオンブラックSBH（保土ヶ谷化学（株）製）6gを300mlの水に溶解し、酢酸を加えてpH4に調整した染浴を得た。これに上記酸処理微粒子を加え、95℃で6時間染色して黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.38 \mu m$ 、標準偏差は $0.29 \mu m$ であった。

この着色スペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $520 kg f/m^2$ であった。また、この着色スペーサーの反転荷重値1g f fの場合の圧縮変形後の回復率は55%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $6.98 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、この黄緑色の濃度には全く濃度に色むらが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、充分な表示性能が得られた。

#### 実施例7

テトラメチロールメタンテトラアクリレート75重量%及びジビニルベンゼン25重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05 \mu m$ 、標準偏差 $0.25 \mu m$ のスペーサーを得た。

このスペーサーを実施例6と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.04 \mu m$ 、標準偏差は $0.27 \mu m$ であった。この着色スペー

サの圧縮歪10%におけるK値は $360 kg f/m^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は45%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.80 \pm 0.03 \mu m$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態での背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 実施例10

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05 \mu m$ 、標準偏差 $0.29 \mu m$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例6と同様に染色して、黒色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.40 \mu m$ 、標準偏差は $0.30 \mu m$ であった。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $270 kg f/m^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は40%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.12 \pm 0.05 \mu m$ の範囲で

あった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けた状態で背景色に色むらは全く見られず、点灯状態での表示状態も良好であった。

#### 比較例6

ベンゾグアミン重合体からなる平均粒子径 $6.98\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ のスペーサーを、酸性染料で赤色に染色して着色スペーサーを得た。この着色スペーサーの平均粒子径は $7.01\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.27\mu\text{m}$ であった。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $580\text{kgf}/\text{m}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は11%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.96\pm 0.08\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 比較例7

トリアルイソシアヌレート30重量%及びジアルフルレート70重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.26\mu\text{m}$ のスペーサーを得た。このスペーサーを実施例6と同様に染色して、赤色の球状スペーサーを得た。この球状スペーサーの平均粒子径は $7.38\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.27\mu\text{m}$ であった。

このスペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $220\text{kgf}/\text{m}^2$

であった。この着色スペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $605\text{kgf}/\text{m}^2$ であり、着色スペーサーの圧縮変形後の回復率は11%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.91\pm 0.08\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 比較例10

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 $7.01\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.19\mu\text{m}$ のスペーサーを塩基性染料で染色して青色の球状スペーサーを得た。この着色スペーサーの平均粒子径は $7.04\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.21\mu\text{m}$ であった。この着色スペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $5000\text{kgf}/\text{m}^2$ であり、またスペーサーの圧縮変形後の回復率は85%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.00\pm 0.10\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 実施例11

テトラメチロールメタンテトラアクリレート75重量%及びジビニルベンゼン25重量%を懸濁重合させた後、分級に

$\text{f}/\text{m}^2$ であった。また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は12%であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $7.23\pm 0.04\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態も不十分であった。

#### 比較例8

ポリスチレンからなる平均粒子径 $6.98\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ のスペーサーを用いた他は、実施例6と同様に染色して黒色の球状スペーサーを得た。この着色スペーサーの平均粒子径は $7.47\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.29\mu\text{m}$ であった。この着色スペーサーの圧縮歪10%におけるK値は $100\text{kgf}/\text{m}^2$ であった。スペーサーの圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

このスペーサーを用いた他は、実施例1と同様にして作成した液晶セルのギャップ値は $6.75\pm 0.07\mu\text{m}$ の範囲であった。また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不十分であった。

#### 比較例9

ベンゾグアミン重合体からなる平均粒子径 $7.05\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ のスペーサーを用いた他は、比較例6と同様に染色して、赤色の球状スペーサーを得た。この球状ス

より平均粒子径 $10.00\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.40\mu\text{m}$ の微粒子を得た。

このスペーサー10gに対して、テトラプロポキシチタン（日本曹達（株）製、商品名A-1）0.15gを15mlのn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、この混合物を乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、ホットメルト型接着製樹脂として、ポリエチレンワックス（三洋化成工業（株）製、商品名サンワックス151-P）2.6gをトルエン中に加え、80℃温浴中で溶解させた。この溶液に、上記有機チタン化合物で処理した上記樹脂微粒子を加え、完全に乳状になるまで分散させた後、90℃、300mmHg減圧下で加熱乾燥させた。

このようにして樹脂微粒子をホットメルト型接着性樹脂により被覆したものが塊として得られた。次に、この塊にグリセリン20mlを加え、乳鉢中で十分に塊を練り潰し、さらに3本ロールに通して塊を完全に分解した。

次に、この分解された塊を1リットルのエタノールを用いてガラスフィルタ上で洗浄した後、エタノール/フロン113混合溶液（容積比で2対1）に懸濁させた。次に、この混合物を15時間静置し、上澄みをデカンテーションすることにより、ポリエチレンワックスの微細片を取り除いた。残った塊を再びガラスフィルタで濾過した後、フロン113にて洗浄した。これを60℃にてギョーブン中で乾燥さ

せることにより、被覆樹脂微粒子を得た。

この被覆樹脂微粒子の平均粒子径は $10.32\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.43\mu\text{m}$ であった。この結果より、ポリエチレンワックスは平均 $0.16\mu\text{m}$ の厚みで樹脂微粒子の表面に形成されていることがわかった。また走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、樹脂微粒子の表面には隙間なくポリエチレンワックスが均一に被覆されていることがわかった。

この被覆樹脂微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $450\text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、またこの微粒子の反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は63%であった。

この被覆樹脂微粒子をスぺーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $9.95\pm0.03\mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、この黄緑色の背景色には全く色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、良好な表示性能が得られた。

#### 実施例12

ジニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $9.90\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.36\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子10gに対して、テトラプロポキシチタン（日本曹達（株）製、商品名A-1）0.15gを15mlのn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合し

た後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、この混合物を乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、エポキシ当量が480、軟化点が $68^\circ\text{C}$ の固形エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エビコート1001）2gをアセトン40ml中に加え溶解させた後、水6ml、上記微粒子10g、および硬化剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾール2E4MZ 0.4gを添加し十分混合した後、攪拌しながらアセトンを蒸発させた。それから、乾燥物を乳鉢で練り潰し、塊を完全に分解した。

このようにして得られた被覆樹脂微粒子の平均粒子径は $10.32\mu\text{m}$ 、標準偏差は $0.46\mu\text{m}$ であった。この結果より、接着性エポキシ樹脂層の厚みは $0.21\mu\text{m}$ と計算された。また走査型電子顕微鏡によりこの被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、樹脂微粒子の表面には隙間なくエポキシ樹脂層が均一に被覆されていることがわかった。

この被覆樹脂微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $420\text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、また、この微粒子の反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は52%であった。

この被覆樹脂微粒子をスぺーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $9.83\pm0.03\mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色ムラが認められなかった。このようにして作成した液晶表示素子に電源を接続して点灯させた結果、

良好な表示性能が得られた。

#### 比較例11

ケイ酸ガラスからなる平均粒子径 $7.30\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32\mu\text{m}$ の無機微粒子を得た。この無機微粒子10gに対して、テトラプロポキシチタン（日本曹達（株）製、商品名B-1）0.35gを15mlのn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、このものを乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、ホットメルト型接着性樹脂として、カルボキシ基含有エチレン-酢酸ビニル共重合体（武田薬品工業（株）製、商品名デュラミンC-2280）2.9gを用いた。

上記した以外は、実施例11と同様にして被覆無機微粒子を得た。走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、被覆無機微粒子上に形成されたホットメルト型接着層の厚みは $0.43\mu\text{m}$ であることがわかった。

この被覆無機微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $550\text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、また、この微粒子の反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は85%であった。

この被覆樹脂微粒子をスぺーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。

液晶セルのギャップ値は $7.25\pm0.03\mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付

けたところ、背景色に色ムラが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

#### 比較例12

固体粒子として、ケイ酸ガラスからなる平均粒子径 $7.30\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32\mu\text{m}$ の無機微粒子を得た。この無機微粒子10gに対して、テトラプロポキシチタン（日本曹達（株）製、商品名B-1）0.35gを15mlのn-ヘキサンに溶解させた溶液を加え、スパチュラにて良く混合した後、n-ヘキサンを蒸発させた。次いで、このものを乳鉢にて十分に練り潰し、塊をなくした。

一方、硬化剤として、ジシアンジアミド（油化シェルエポキシ（株）、商品名DICY-7）0.2g及び2-フェニルイミダゾール-4,5-ジイルジメタノール（四国化成工業（株）製、商品名2PHZ）0.2gを用いた。

上記した以外は、実施例12と同様にして被覆無機微粒子を得た。走査型電子顕微鏡により被覆樹脂微粒子の表面を観察した結果、被覆無機微粒子上に形成された接着型エポキシ樹脂層の厚みは $0.41\mu\text{m}$ であることがわかった。

この被覆無機微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $530\text{kgf}/\text{mm}^2$ であり、また、この微粒子の反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は87%であった。

この被覆樹脂微粒子をスぺーサーとして用いた他は、実施例1と同様にして液晶表示素子を得た。液晶セルのギャップ値は $7.23\pm0.03\mu\text{m}$ の範囲であった。

また、実施例1と同様にして液晶セルに偏光シートを貼付けたところ、背景色に色むらが認められ、点灯状態での表示状態は不充分であった。

#### 実施例13

テトラメチロールメタンテトラアクリレートを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $6.98\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.23\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $633\text{kgf/mm}^2$ であり、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は63%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は28.0重量%、ニッケル含有率は23.8重量%であった。また、平均粒子径は $7.24\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.28\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子1g及びガラスファイバー（直径 $5.5\mu\text{m}$ 、平均長さ $27.5\mu\text{m}$ ）0.5gを、エポキシ樹脂（吉川化工製、SE-4500）75g及びその硬化剤25gに混ぜ合わせてペーストを作成した。次に、図6に示すように、ITO膜が内面に形成されたガラス電極12上に、上記ペースト13を所定厚みで塗布した後、別のITO電極14を重ね合わせた。次に、この積層体をプレス機に挟み、 $35\text{kg/cm}^2$ の圧力、 $160^\circ\text{C}$ の温度で30分間加熱圧着した。

このようにして作製した試験片Cを、高温側が $90^\circ\text{C}$ 、1

時間、低温側が $-40^\circ\text{C}$ 、1時間で作動する熱衝撃試験器（タバイエスベック（株）製TSV-40型）にセットして、240サイクルまで試験した。

また、上記と同様にして作成した別の試験片を、 $80^\circ\text{C}$ ・90%RHの条件で作動する恒温恒湿器（タバイエスベック（株）、PR-3F型）に入れ、500時間試験した。この冷熱衝撃試験の前後と、耐湿試験前後における該2枚の電極間の接触抵抗値を、四端子法により測定したところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

#### 実施例14

テトラメチロールメタンテトラアクリレート75重量%及びジビニルベンゼン25重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $527\text{kgf/mm}^2$ であり、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は55%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は29.1重量%、ニッケル含有率は23.4重量%であった。また、平均粒子径は $7.29\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.29\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例13と同様にし

て試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

#### 実施例15

テトラメチロールメタンテトラアクリレート50重量%及びジビニルベンゼン50重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.01\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $468\text{kgf/mm}^2$ であり、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は52%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は30.5重量%、ニッケル含有率は19.5重量%であった。また、平均粒子径は $7.25\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.29\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

#### 実施例16

テトラメチロールメタンテトラアクリレート25重量%及

ジビニルベンゼン75重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.03\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.28\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $448\text{kgf/mm}^2$ であり、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は52%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は27.6重量%、ニッケル含有率は24.3重量%であった。また、平均粒子径は $7.27\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.29\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

#### 実施例17

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.05\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.29\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $330\text{kgf/mm}^2$ であり、反転荷重値 $1\text{grf}$ の場合の圧縮変形後の回復率は38%であった。

この樹脂微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒

子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は25.6重量%、ニッケル含有率は18.3重量%であった。また、平均粒子径は $7.30\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

#### 比較例13

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径 $6.98\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.25\mu\text{m}$ のスペーサーに無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は30.4重量%、ニッケル含有率は19.6重量%であった。また、平均粒子径は $7.23\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.27\mu\text{m}$ であった。この導電性微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $690\text{kgf/mm}^2$ であり、圧縮変形後の回復率は12%であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

った。この導電性微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $116\text{kgf/mm}^2$ であり、圧縮変形後の回復率は測定不能であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

#### 比較例16

二酸化ケイ素からなる平均粒子径 $7.01\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.19\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $5100\text{kgf/mm}^2$ であり、また、微粒子の圧縮変形後の回復率は85%であった。

この微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は27.4重量%、ニッケル含有率は19.6重量%であった。また、平均粒子径は $7.25\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.20\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

#### 比較例14

トリアリルイソシアヌレート30重量%及びジアリルフタレート70重量%を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径 $7.00\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.28\mu\text{m}$ の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪10%におけるK値は $245\text{kgf/mm}^2$ であり、また、スペーサーの圧縮変形後の回復率は12%であった。

この微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は29.3重量%、ニッケル含有率は20.9重量%であった。また、平均粒子径は $7.23\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.30\mu\text{m}$ であった。

この導電性微粒子をスペーサーとして用いた他は、実施例13と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表1に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

#### 比較例15

ポリスチレンからなる平均粒子径 $6.98\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.27\mu\text{m}$ の微粒子に無電解ニッケルメッキを行った後、金置換反応によりニッケル-金メッキ層が形成された導電性微粒子を得た。この導電性微粒子を分析したところ、金含有率は32.2重量%、ニッケル含有率は18.3重量%であった。また、平均粒子径は $7.23\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.29\mu\text{m}$ であ

表1

	熱衝撃試験		耐湿試験	
	試験前の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験後の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験前の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験後の電気抵抗値( $\Omega$ )
実施例13	1.3	1.4	1.5	1.7
実施例14	0.8	0.7	1.9	1.8
実施例15	1.1	1.1	1.3	1.1
実施例16	0.5	0.7	0.9	0.8
実施例17	0.7	0.8	0.8	0.7
比較例13	0.5	2.8	0.7	3.1
比較例14	0.8	10.1	0.9	12.3
比較例15	0.3	149.0	0.4	253.0
比較例16	58.0	98.0	73.0	135.0

**実施例 1.8**

テトラメチロールメタンテトラアクリレート懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $6.98 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.23 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $570 \text{ kgf/mm}^2$  であり、微粒子の反転荷重値  $1 \text{ grf}$  の場合の圧縮変形後の回復率は 63% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この導電性微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 23.4% であった。

この導電性微粒子  $1 \text{ g}$  及びガラスファイバー（直径  $5.5 \mu\text{m}$ 、平均長さ  $27.5 \mu\text{m}$ ） $0.5 \text{ g}$  を、エポキシ樹脂（吉川化学工業製、SE-4500） $7.5 \text{ g}$  および硬化剤  $2.5 \text{ g}$  に混ぜ合わせてペーストを作成した。次に、図 6 に示したように、ITO 膜が内面に形成されたガラス電極 12 上に、上記ペースト 13 を所定厚みで塗布した後、別の ITO 電極 14 を重ね合わせた。次に、この積層体をプレス機に挟み、 $35 \text{ kg/cm}^2$  の圧力、 $160^\circ\text{C}$  の温度で 30 分間加熱圧着した。

このようにして作製した試験片 C を、高温側が  $90^\circ\text{C}$ 、1 時間、低温側が  $-40^\circ\text{C}$ 、1 時間で作動する熱衝撃試験器（タバイエスベック（株）製 TSV-40 型）にセットして、240 サイクルまで試験した。

また、上記と同様にして作成した別の試験片を、 $80^\circ\text{C}$ ・90% RH の条件で作動する恒温恒湿器（タバイエスベック

より平均粒子径  $7.01 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $422 \text{ kgf/mm}^2$  であり、また、この微粒子の反転荷重値  $1 \text{ grf}$  の場合の圧縮変形後の回復率は 52% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この樹脂微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 20.3% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

**実施例 2.1**

テトラメチロールメタンテトラアクリレート懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.53 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.28 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $282 \text{ kgf/mm}^2$  であり、また、この微粒子の反転荷重値  $1 \text{ grf}$  の場合の圧縮変形後の回復率は 58% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。このものを分析したところ、インジウムの含有率は 19.6% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったと

ころ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

**実施例 1.9**

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 75 重量% 及びビニルベンゼン 25 重量% を懸濁重合させた後、分級により平均粒子径  $7.05 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $475 \text{ kgf/mm}^2$  であり、この微粒子の反転荷重値  $1 \text{ grf}$  の場合の圧縮変形後の回復率は 55% であった。

この樹脂微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この樹脂微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 19.8% であった。

この導電性微粒子を用いた以外は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

**実施例 2.0**

テトラメチロールメタンテトラアクリレート 50 重量% 及びビニルベンゼン 50 重量% を懸濁重合させた後、分級に

ころ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性はきわめて優れていることがわかった。

**比較例 1.7**

ベンゾグアナミン重合体からなる平均粒子径  $6.98 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.25 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $620 \text{ kgf/mm}^2$  であり、反転荷重値  $1 \text{ grf}$  の場合の圧縮変形後の回復率は 12% であった。この微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 22.6% であった。

この導電性微粒子を用いた他は、実施例 1.8 と同様にして試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表 2 に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

**比較例 1.8**

二酸化ケイ素からなる平均粒子径  $7.01 \mu\text{m}$ 、標準偏差  $0.19 \mu\text{m}$  の微粒子を得た。この微粒子の圧縮歪 10% における K 値は  $4590 \text{ kgf/mm}^2$  であった。また、この微粒子の圧縮変形後の回復率は 85% であった。

この微粒子に無電解銅メッキを行った後、銅メッキ層を置換反応によりインジウムに置換させた。この微粒子を分析したところ、インジウムの含有率は 9.8 重量% であった。

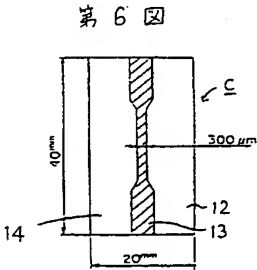
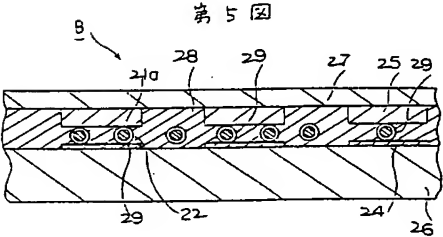
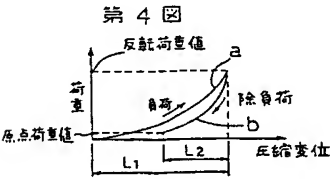
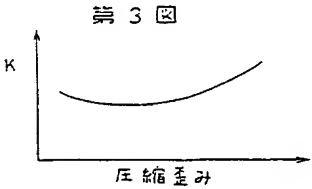
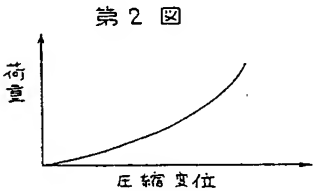
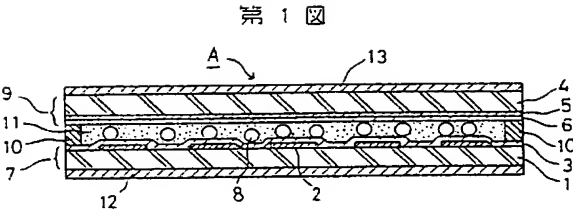
この導電性微粒子を用いた他は、実施例 1.8 と同様にして

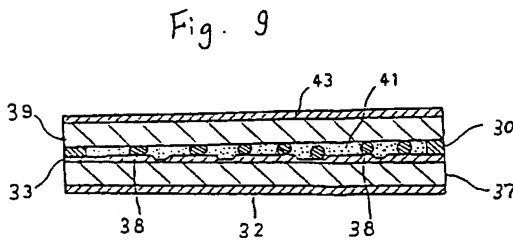
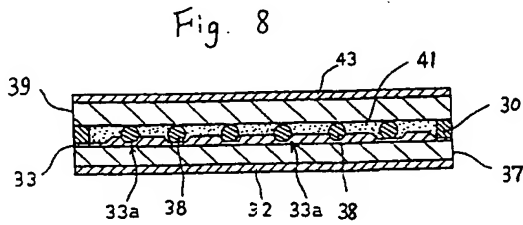
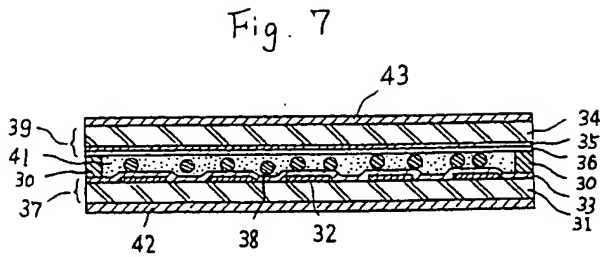
試験片を得、この試験片について、信頼性試験を行ったところ、表2に示す結果が得られた。この結果から、この導電性微粒子による接続信頼性は不良であることがわかった。

(以下余白)

表2

	熱衝撃試験		耐湿試験	
	試験前の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験後の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験前の電気抵抗値( $\Omega$ )	試験後の電気抵抗値( $\Omega$ )
実施例18	3.2	3.4	3.1	3.3
実施例19	2.8	2.7	3.0	2.8
実施例20	2.5	2.4	2.6	2.7
実施例21	1.8	1.9	2.0	1.9
比較例17	5.3	20.5	5.4	17.2
比較例18	4.7	83.5	5.3	22.3





国際調査報告

International Application No. PCT/JP 91/01285

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification only, not to be used for publication purposes)		
IPC: G 02 F 1/1339, G 09 F 9/35		
II. FIELD OF SEARCH		
Classification Scheme: G 02 F, G 09 F		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 1?
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 13, No 511, P961, abstract of JP 01-207719, publ 1989-08-21 TORAY IND INC	4
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 10, No 57, P434, abstract of JP 60-200228, publ 1985-10-09 NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO K.K.	4, 5, 6, 7
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 13, No 499, P957, abstract of JP 01-200227, publ 1989-08-11 JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD	5, 6, 9, 11, 12
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of the International Search Report
4th December 1991		21. 01. 92
International Searching Authority		Signature of International Searching Authority
EUROPEAN PATENT OFFICE		

国際調査報告

PCT/JP 91/01285

5A 51549

This document is the subject of the international search report. The numbers are not intended to be used for publication purposes. The numbers are not intended to be used for publication purposes. The numbers are not intended to be used for publication purposes.

Patent number cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4685770	11/08/87	DE-A- 3400429	18/07/85
		DE-A- 3468748	18/02/88
		EP-A-B- 0150269	07/08/85
		JP-A- 60176024	10/09/85
		US-A- 4728309	01/03/88
WO-A1- 8704556	30/07/87	AU-B- 588084	07/09/89
		AU-D- 6936787	14/08/87
		EP-A- 0258305	08/03/88
		JP-T- 63502377	08/09/88
		US-A- 4804254	14/02/89

For more details please refer to the International Search Report, No. 18/92

END PAGE

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 1?
A	Patent Abstracts of Japan, Vol 11, No 261, P609, abstract of JP 62- 66228, publ 1987-03-25 SEIKO EPSON CORP	9, 14
A	US, A, 4685770 (H. BAEGER) 11 August 1987, see the whole document	10, 13
A	WO, A1, 8704556 (AUTODISPLAY A/S) 30 July 1987, see the whole document	10, 13

For more details please refer to the International Search Report, No. 18/92

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平3-104299  
(32) 優先日 平3 (1991) 5月9日  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願平3-104300  
(32) 優先日 平3 (1991) 5月9日  
(33) 優先権主張国 日本 (JP)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, NL, S  
E), JP, KR, US

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**